

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-302570

(43)公開日 平成11年(1999)11月2日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 5/14

C 0 9 D 5/14

A 0 1 N 25/34

A 0 1 N 25/34

Z

59/16

59/16

A

59/20

59/20

Z

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全4頁)

(21)出願番号

特願平10-107538

(71)出願人 000004732

株式会社日本アルミ

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39
号

(71)出願人 000002277

住友軽金属工業株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72)発明者 萩野 清二

大阪府大阪市淀川区三国本町3丁目9番39

号 株式会社日本アルミ内

(72)発明者 宇佐見 勉

東京都港区新橋5丁目11番3号 住友軽金属工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 葵 (外1名)

(54)【発明の名称】 抗菌塗膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 抗菌成分である銀又は銅が塗膜内部に十分に且つ均一に分散してなる塗膜を得ることができる製造方法を提供すること。

【解決手段】 抗菌性を有する塗膜を製造する方法において、未焼成の塗膜の表面に、銀イオン又は銅イオンと還元剤とを含んでなる抗菌水溶液を塗布し、その後、塗膜を焼成して銀イオン又は銅イオンを還元することを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌性を有する塗膜を製造する方法において、

未焼成の塗膜の表面に、銀イオン又は銅イオンと還元剤とを含んでなる抗菌水溶液を塗布し、その後、塗膜を焼成して銀イオン又は銅イオンを還元することを特徴とする抗菌塗膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性を有する塗膜を製造する方法に関するものである。 10

【0002】

【従来技術及びその課題】特公平2-40754号公報には、塗膜に抗菌性を付与する方法として、有機系抗菌剤を含有した塗膜を陽極酸化皮膜表面に形成することが示されている。しかし、有機系抗菌剤はVOC規制等の問題があり、また、有機系抗菌剤は即効性の点で優れているが、持続性や安全性の点では無機系抗菌剤が優れているので、無機系抗菌剤が主として使用されるようになってきている。現在市販されている無機系抗菌剤としては、抗菌成分である銀、銅、亜鉛等の金属の微粒子又はイオンを、ゼオライト、リン酸ジルコニア等の無機微粒子に担持させたものがある。

【0003】ところで、これらの無機系抗菌剤を水性電着塗料中に添加して塗膜を形成することによって塗膜に抗菌性を付与する方法が、提案されている（特開平9-157550号公報）。しかし、これらの無機系抗菌剤は、一般に2~10 μmの大きさを有しており、小さいものでも0.3 μmの大きさを有しているので、電着塗料中で沈降したり、塗膜内部に均一に折出しなかったり、フィルターによって除去されたりしてしまい、それ故、上記方法では、満足し得る抗菌性を有する塗膜を得るのが困難であった。また、上記方法では、塗膜表面に、ふつぶつ、ざらつき等の不良も生じていた。

【0004】一方、銀クロロイド溶液を用いて塗膜に抗菌性を付与する方法も提案されている。例えば、焼成後の塗膜表面に銀クロロイド溶液を塗布した後、再度塗膜を焼成する方法や、未焼成の塗膜表面に銀クロロイド溶液を塗布した後、塗膜を焼成する方法がある。しかし、銀クロロイドは、安定性に欠け、しかも、クロロイド自体が小さいものでも5~20 nmの大きさを有しているので、塗膜を通過できるものが水等のイオンのレベルのものであることに鑑みると、銀クロロイドが塗膜表面から塗膜内部へ浸透するのは不可能であり、それ故、これらの方法では、銀の塗膜内部への拡散は熱拡散のみとなり、銀の拡散量は非常に少ないものとなり、膜厚の大きな塗膜の下部まで抗菌性を付与するのが困難であった。

【0005】本発明は、抗菌成分である銀又は銅が内部に十分に且つ均一に分散してなる塗膜を得ることができるものと目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、抗菌性を有する塗膜を製造する方法において、未焼成の塗膜の表面に、銀イオン又は銅イオンと還元剤とを含んでなる抗菌水溶液を塗布し、その後、塗膜を焼成して銀イオン又は銅イオンを還元することを特徴としている。

【0007】抗菌性を有する塗膜は、母材の表面に直接形成する場合に限るものではなく、母材表面に通常の方法で形成し焼成した塗膜の表面に、形成してもよい。母材としては、特に制限はないが、例えば、鉄、ステンレス、アルミニウム、チタン等が用いられる。

【0008】塗装の前処理としては、通常の塗装仕様をそのまま適用できる。例えば、母材表面を、化成処理したり、陽極酸化処理したりしてもよい。また、母材に対して前処理しなくともよい。

【0009】塗膜を形成する塗料は、水性塗料に限る。塗装方法は、電着、スプレー、浸漬、ロール、刷毛塗り等のいずれの方法でもよい。なお、電着で行う場合には、塗料は、アニオン樹脂系、カチオン樹脂系のいずれでもよい。

【0010】抗菌水溶液は、水に、銀又は銅を含む金属塩を溶解し、還元剤を添加して作製する。好ましくは、更にpH 7.5~9.5の弱アルカリ性に調整して作製する。金属塩としては、銀又は銅の、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、シュウ酸塩、酒石酸塩等が用いられるが、特にこれらに限るものではない。金属濃度は、0.001~0.1%（重量%、以下同じ）とする。還元剤としては、グルコース等の単糖類、サッカロース等の二糖類、セルロース、デンプン、グリコーゲン等の多糖類、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、硫酸ヒドラジン、ヒドラジンヒドロアート等のヒドラジン類、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウム等の水素化物、次亜リン酸、次亜リノ酸ナトリウム等の次亜リン酸塩を用いることができる。抗菌水溶液は、イオン交換等によって硫酸根、硝酸根等を除去して用いてもよい。この場合、錯形成剤として、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸塩、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、1,3-ジアミノブロバン、ニトリロ三酢酸塩、アラニン、グリシン、ビコリン酸、ゼラチン等を、また、界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコール等のノニオン系界面活性剤を、用いることができる。弱アルカリ性への調整は、アミン類を添加して行う。アミン類としては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等を用いることができる。

【0011】抗菌水溶液の塗膜表面への塗布は、スプレー又は浸漬により行うのが好ましい。塗布量は、銀又は銅として0.00001~0.1 g/m²とするのが好

ましい。

【0012】塗膜の焼成は、使用する塗料の標準焼成条件でよい。一般には、60～300°Cで焼成する。

【0013】本発明において、未焼成の塗膜の表面に抗菌水溶液が塗布されると、抗菌水溶液中の銀イオン又は銅イオンと還元剤とが塗膜表面から塗膜内部へ浸透していく。そして、塗膜が焼成されると、銀イオン又は銅イオンが還元されて銀又は銅の微粒子が生成する。銀イオン又は銅イオンは塗膜内部へ円滑且つ確実に浸透していくので、銀又は銅の微粒子は、塗膜表面だけでなく、塗膜内部にも多量に存在することとなる。従って、塗膜が劣化して表面層が脱落しても、抗菌性は殆ど低下しない。

【0014】

【発明の実施の形態】(実施形態1)

・塗膜の形成

リン酸亜鉛処理した溶融亜鉛めっき鋼板を陰極として、カチオン型アクリル樹脂系電着塗料（商品名「アクアN o.4830LA！」、日本油脂株式会社製）中で、50Vで3分間電解し、電着塗膜を形成した。この際の目標膜厚は8μmとした。

・抗菌水溶液の作製

0.01%の銀を含む硫酸銀水溶液500mlに、D-グルコース1.0gを加え、更に、トリエチルアミンを添加してpH8に調整して、抗菌水溶液を作製した。

・処理

電着塗膜を、抗菌水溶液中に1分間浸漬した後、170°Cで30分間焼成した。得られた電着塗膜中の銀量を分析して求めたところ、0.004g/m²であった。

【0015】(実施形態2)

・塗膜の形成

純アルミニウム板(A1100P-H24)を、常法により、脱脂処理、エッチング処理、及びスマット除去処理した後、170g/l硫酸溶液中で陽極酸化処理して、厚さ10μmの陽極酸化皮膜を形成した。次に、この陽極酸化皮膜を陽極として、アニオン型アクリル樹脂系艶有り電着塗料（商品名「ハニーライトAL-800N」、ハニー化成株式会社製）中で、120Vで3分間電解し、電着塗膜を形成した。この際の目標膜厚は9μmとした。

・抗菌水溶液の作製

0.005%の銀を含む硝酸銀水溶液500mlに、二トリロトリ酢酸0.1gを加えた後、陰イオン交換樹脂を通して硝酸根を除去した。次に、この水溶液に、エチレングリコール1mlを加え、更に、トリエタノールアミンを添加してpH8.5に調整して、抗菌水溶液を作製した。

・処理

電着塗膜に、塗装用スプレーガンを用いて抗菌水溶液を塗布した後、190°Cで30分間焼成した。得られた電

着塗膜中の銀量を分析して求めたところ、0.007g/m²であった。

【0016】(実施形態3)

・塗膜の形成

純チタン板を、3%リン酸と4%硫酸の混合溶液中で、60Vで5分間電解して、青色の干渉膜を形成した。次に、この干渉膜に、ポリウレタン系塗料（商品名「アノダールSP-1リキッド」、クラリアント・ジャパン株式会社製）をロール塗りし、厚さ2μmの塗膜を形成した。

・抗菌水溶液の作製

実施形態2と同じ抗菌水溶液を作製した。

・処理

塗膜に、塗装用スプレーガンを用いて抗菌水溶液を塗布した後、80°Cで20分間焼成した。得られた電着塗膜中の銀量を分析して求めたところ、0.005g/m²であった。

【0017】(実施形態4)

・塗膜の形成

アルミニウム合金板(A6063S-T5)を、常法により、脱脂処理、エッチング処理、及びスマット除去処理した後、陰極として、カチオン型アクリル樹脂系電着塗料（商品名「アクアNo.4830LA！」、日本油脂株式会社製）中で、60Vで3分間電解し、電着塗膜を形成した。この際の目標膜厚は9μmとした。

・抗菌水溶液の作製

0.05%の銅を含む酢酸銅水溶液500mlに、ヒドラジンヒドарат1.0mlを加えて作製した。なお、pHは9.1であった。

・処理

電着塗膜を、抗菌水溶液中に3分間浸漬した後、170°Cで30分間焼成した。得られた電着塗膜中の銅量を分析して求めたところ、0.012g/m²であった。

【0018】(比較形態1) 抗菌水溶液への浸漬を行わない点以外は、実施形態1と同様に行った。

【0019】(比較形態2) 抗菌水溶液の塗布を行わない点以外は、実施形態2と同様に行った。

【0020】(比較形態3) 抗菌水溶液の塗布を行わない点以外は、実施形態3と同様に行った。

【0021】(比較形態4) 抗菌水溶液への浸漬を行わない点以外は、実施形態4と同様に行った。

【0022】(試験) 実施形態1～4及び比較形態1～4で得た塗膜について、その抗菌性を、銀等無機抗菌剤研究会制定のフィルム密着法に準拠して、評価した。フィルム密着法とは、50×50mmの平板状の試験片に、1/500普通ブイヨン培地に1×10⁵c.f.uの菌を均一に分散させてなる接種用菌液0.5mlを接種し、その上に同じ形状のポリエチレン製フィルムを載せ、これを35°Cで24時間培養し、その後、生存菌数を寒天平板法により測定する方法である。なお、ここで

は、菌として、大腸菌及び黄色ブドウ球菌を用いた。表 * [0023]
1に、各塗膜試験片の抗菌性の評価結果を示す。 * [表1]

	大腸菌生存菌数 (c f u)	黄色ブドウ球菌生存菌数 (c f u)
実施形態1	<100	<100
実施形態2	<100	<100
実施形態3	<100	<100
実施形態4	<100	<100
比較形態1	1.5×10^5	5.2×10^5
比較形態2	3.1×10^5	4.2×10^5
比較形態3	2.5×10^5	1.9×10^5
比較形態4	1.1×10^6	7.7×10^5

【0024】表1から明らかなように、実施形態1～4の塗膜では、いずれも生存菌数が100未満即ち検出限界以下であり、優れた抗菌性が発揮されているが、比較形態1～4の塗膜では、いずれも多くの菌が残存しており、抗菌性は見られなかった。

【0025】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、塗膜表面だけでなく、塗膜内部にも、銀又は銅の微粒子を多量に存在させることができるので、十分な抗菌性を発揮できる塗膜を得ることができる。